

(19)日本国特許庁 (JP)

(12) 特許公報 (B2)

(11)特許番号

特許第3118779号

(P3118779)

(45)発行日 平成12年12月18日 (2000.12.18)

(24)登録日 平成12年10月13日 (2000.10.13)

(51)IntCl' C08J 3/24 // C08L 33:00

識別記号
CEY

F I
C08J 3/24

CEYZ

請求項の数 8 (全 10 頁)

(21)出願番号 特願平6-190342
(22)出願日 平成6年8月12日 (1994.8.12)
(65)公開番号 特開平8-53550
(43)公開日 平成8年2月27日 (1996.2.27)
審査請求日 平成9年8月8日 (1997.8.8)

前置審査

(73)特許権者 000000918
花王株式会社
東京都中央区日本橋茅場町1丁目14番10号
(72)発明者 南部 博美
和歌山県和歌山市北島117-2
(72)発明者 馬田 昭
和歌山県和歌山市西浜1130
(72)発明者 渡辺 喜彦
和歌山県和歌山市西浜1130
(74)代理人 100076532
弁理士 羽鳥 修
審査官 ▲吉▼澤 英一
(56)参考文献 特開 昭60-36534 (JP, A)

最終頁に続く

(54)【発明の名称】 改良された高吸水性樹脂の製造法

1

(57)【特許請求の範囲】

【請求項1】 100重量部の高吸水性樹脂に対して10~100重量部の水を含水させた高吸水性樹脂含水物に、(a)反応性基を有する親水性ポリマーを、該高吸水性樹脂100重量部に対して0.01~1重量部(ただし1重量部を除く)、及び(b)該反応性基を有する親水性ポリマーと反応し得る官能基を2個以上有する架橋剤を、該反応性基を有する親水性ポリマー/該架橋剤の重量比0.1~2.0で添加、混合し、加熱反応させることから成る、高吸水性樹脂の製造法。

【請求項2】 上記高吸水性樹脂がカルボキシル基及び/又はカルボキシレート基を有する親水性ポリマーである、請求項1記載の高吸水性樹脂の製造法。

【請求項3】 上記高吸水性樹脂が、カルボキシル基及び/又はカルボキシレート基を有する親水性モノマーの

2

水溶液に水溶性開始剤を含有せしめたものを逆相懸濁重合して得られる親水性ポリマーである、請求項1記載の高吸水性樹脂の製造法。

【請求項4】 上記高吸水性樹脂がアクリル酸又はアクリル酸アルカリ金属塩の重合体又は共重合体である請求項1記載の高吸水性樹脂の製造方法。

【請求項5】 上記反応性基を有する親水性ポリマーが反応性基としてアミド基、水酸基、アミノ基、アルデヒド基、スルホン基又はカルボキシル基を有するものである請求項1記載の高吸水性樹脂の製造法。

【請求項6】 上記架橋剤が、ポリグリシジルエーテル、ハロエポキシ化合物、ポリアルデヒド、ポリオール及びポリアミンから成る群から選ばれる少なくとも1種である請求項1記載の高吸水性樹脂の製造法。

【請求項7】 アクリル酸重合体の中和度が30~90

10

モル%である請求項4記載の高吸水性樹脂の製造法。

【請求項8】 高吸水性樹脂含水物が、100重量部の高吸水性樹脂に対して20～50重量部の水を含水させたものである請求項1記載の高吸水性樹脂の製造法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【産業上の利用分野】 本発明は、高吸水性樹脂の製造法に関するものである。

【0002】

【従来の技術及び発明が解決しようとする課題】 現在、高吸水性樹脂として種々のタイプが提案され、文献及び特許的にも多くのものが知られているが、実質的にはポリアクリル酸系高吸水性樹脂がその主流を占めている。ここでいうポリアクリル酸系高吸水性樹脂とは、アクリル酸単体量单位を少なくとも50モル%含み、水には実質的に不溶ではあるが、高度の膨潤性を有する重合体を意味する。そのようなポリアクリル酸系高吸水性樹脂としては、ポリアクリル酸架橋重合体及び共重合体、デンプンーアクリロニトリルグラフト重合体加水分解物、デンプンーアクリル酸グラフト架橋重合体並びに酢酸ビニルーアクリル酸エステル共重合体ケン化物等が挙げられる。通常、これらの重合体及び共重合体に含まれるカルボキシル基の60～90モル%は、その水素原子がアルカリ金属で置換された状態にある。

【0003】 実用的には、高吸水性樹脂は通常、粉末又は被膜などの形態で供されている。高吸水性樹脂の性能は、吸水倍率(吸水量)、吸水速度、通液性及び膨潤ゲルの経時安定性などによって評価される。しかしながら、これらの物性は互いに相反する性質であるものが多いので、それらを両立させることは非常に困難であり、高吸水性樹脂を開発していく上での課題の一つでもある。例えば、吸水倍率の高い高吸水性樹脂(低架橋度のゲル)は吸水速度、通液性及び膨潤ゲルの経時安定性が劣る。一方、吸水速度、通液性及び膨潤ゲルの経時安定性に優れた高吸水性樹脂(高架橋度のゲル)は吸水倍率が低い傾向にある。

【0004】 これらの物性を両立させることを目的とした技術として、高吸水性樹脂の表層部に高架橋密度層を形成させ実用的性能を改良する方法が知られている(特開昭58-117222号、特開昭57-44627号及び特開昭63-99211号)。このような高架橋密度層を形成させる架橋方法の一つとして、高吸水性樹脂に含まれるカルボキシレート基などの官能基と反応性のポリグリシルエーテル等の多官能性架橋剤との反応を利用したものが知られている。この方法によれば、高吸水性樹脂粉末に前記架橋剤を含む水性溶液を噴霧し、加熱することによって、高吸水性樹脂の表層部に高架橋密度層を形成せしめる。

【0005】 また、高吸水性樹脂に、反応性基を有する親水性ポリマー及び該親水性ポリマーと反応し得る官能基を2個以上有する架橋剤を添加混合し、加熱反応させて、該高吸水性樹脂の表面にコーティングされた親水性ポリマーの官能基の一部を、架橋剤により架橋せしめる高吸水性樹脂の製造方法が知られている。例えば、特開昭60-36534号は、高吸水性樹脂の表面に反応性基を有する高吸水性樹脂の製造方法を開示するが、この方法によれば、前記親水性ポリマーを高吸水性樹脂10

10重量部に対して1～30重量部と多量に用いて、高吸水性樹脂の表面にコーティングし、且つ、官能基を有効に残存させるために比較的少量の架橋剤で該親水性ポリマーのごく一部分のみを架橋している(つまり、親水性ポリマー/架橋剤の比が極めて大きい)。従って、該方法によっては、膨潤後のゲルの安定性に優れた高吸水性樹脂を得ることができない。

【0006】 カルボキシレート基と反応しうる多官能性架橋剤を用いる方法は、反応の完結にかなり長時間を要し、且つ、架橋時の高吸水性樹脂の水分量の調節に厳しい条件が課せられる。更には、高吸水性樹脂の表層近傍に架橋層を形成させるためには、架橋時の高吸水性樹脂の水分量並びに架橋剤の親疎水性及び反応性を適度に調整する必要があるが、その架橋層の厚みを薄く制御するのは極めて困難である。なぜなら、架橋層を薄くするために高吸水性樹脂の水分量を低くしたり、架橋剤を疎水性にすると、架橋剤の架橋効率が低下し、所望の架橋密度が形成されないだけでなく、衛生材料に用いる場合に安全性上、好ましくない架橋剤が多く残存するといった問題点も生ずるからである。

【0007】 従って、本発明の目的は、吸水速度、通液性及び膨潤ゲルの経時安定性を維持しつつ、吸水倍率の優れた高吸水性樹脂の製造法を提供することにある。

【0008】

【課題を解決するための手段】 本発明者らは、上記の如き課題を解消すべく、鋭意検討した結果、特に被架橋物質と架橋剤との使用量を適切に調節することにより、高吸水性樹脂の吸水速度、通液性及び膨潤ゲルの経時安定性の低下を伴なわず、吸水倍率を向上させる架橋方法を知見した。

【0009】 本発明は、上記知見に基づいてなされたものであり、100重量部の高吸水性樹脂に対して10～100重量部の水を含水させた高吸水性樹脂含水物に、(a) 反応性基を有する親水性ポリマーを、該高吸水性樹脂100重量部に対して0.01～1重量部(但し1重量部を除く)、及び(b) 該反応性基を有する親水性ポリマーと反応し得る官能基を2個以上有する架橋剤を、該反応性基を有する親水性ポリマー/該架橋剤の重量比0.1～2.0で添加、混合し、加熱反応させることから成る、高吸水性樹脂の製造法を提供することにより、上記目的を達成したものである。

【0010】本発明の方法によって得られる高吸水性樹脂は、その表面近傍に上記親水性ポリマーのコーティングが形成されており、該コーティングの一部が上記架橋剤によって架橋された構造を有しており、膨潤ゲルの経時安定性が改良されたものとなっている。

【0011】本発明の方法に用いられる高吸水性樹脂としては、通常、自重の10倍～1500倍程度の吸水倍率を持つものが望ましい。特に、その構成単位にカルボキシル基及び／又はカルボキシレート基を有する親水性ポリマーであれば重合体の種類や重合方法は問わない。本発明に好適に使用し得る高吸水性樹脂としては、特開昭51-120591号、特開昭56-26909号、特開平6-93008号及び特開平6-136012号等に記載の逆相懸濁重合法によるポリアクリル酸ソーダ又は特開昭55-133413号等に記載の水溶液重合(断熱重合、薄膜重合)により得られるポリアクリル酸ソーダ、特公昭53-46199号等に記載のデンプン-アクリル酸ソーダグラフト重合体等を例示することができる。また、これらの重合体を製造するに際し、極微量の架橋剤添加であれば架橋剤の使用は何ら問題はない。

【0012】特に好ましい高吸水性樹脂は、逆相(W/O)懸濁重合法で得られたものである。この理由は、本発明においては高吸水性樹脂に水を添加して高吸水性樹脂含水物を調製するが、その場合、高吸水性樹脂の合成後に脱水工程を必要とするので、逆相懸濁重合法で得られた重合体は作業性の点から有利だからである。

【0013】その構成単位にカルボキシル基及び／又はカルボキシレート基を有する高吸水性樹脂としては、一般に、アクリル酸又はアクリル酸アルカリ金属塩の重合体又は共重合体であり、ポリアクリル酸及びその塩並びにポリメタクリル酸及びその塩を例示することが出来る。ポリアクリル酸塩や、ポリメタクリル酸塩としては、ナトリウム塩を好ましく用いることができる。また、アクリル酸又はメタクリル酸にマレイン酸、イタコン酸、アクリルアミド、2-アクリルアミド-2-メチルプロパンスルホン酸、2-ヒドロキシエチル(メタ)アクリレート又はスチレンスルホン酸等のコモノマーを高吸水性樹脂の性能を低下させない範囲で共重合せしめた共重合体も、本発明の方法に好ましく使用し得る。アクリル酸重合体を中和してその塩にする場合には、アクリル酸重合体の中和度が30～90モル%であることが好ましく、特に60～90モル%であることが吸水物性及びコストの点から好ましい。

【0014】高吸水性樹脂の調製に逆相懸濁重合法を採用する場合には、上記公知文献に記載される如き常法に従い、カルボキシル基又はカルボキシレート基を有する親水性モノマーの水溶液に過硫酸塩等の水溶性開始剤を添加し、次いで保護コロイドを用いて逆相懸濁重合せ

しめる。その際使用する保護コロイドとしては、例えば、ソルビタンモノステアレート、ソルビタンモノラウレート及びポリオキシエチレンソルビタンモノオレート等のソルビタン脂肪酸エステル；トリメチルステアリルアンモニウムクロリド及びカルボキシメチルジメチルセチルアンモニウム等のカチオン性及び両性の界面活性剤；ポリオキシエチレンドデシルエーテル硫酸エステルナトリウム塩及びドデシルエーテル硫酸エステルナトリウム塩等のアニオン性界面活性剤；アルキルグリコシド及びグリコンアミド等のグリコシド化合物；エチルセルロース及びベンジルセルロース等のセルロースエーテル；セルロースアセテート、セルロースブチレート及びセルロースアセテートブチレート等のセルロースエステル；マレイン化ポリブタジエン、マレイン化ポリエチレン、マレイン化α-オレフィン、スチレンジメチルアミノエチルメタクリレート4級塩及びイソプロピルメタクリレートジメチルアミノエチルメタクリレート4級塩等の高分子分散剤を挙げることが出来る。これらの保護コロイドは、1種類又は2種類以上のいずれを用いても良い。また、逆相懸濁重合の際に用いる非水溶媒としては、例えば、ヘキサン、ヘプタン及びオクタン等の脂肪族炭化水素；シクロヘキサン、メチルシクロヘキサン及びデカリン等の脂環族炭化水素；クロルベンゼン、ブロムベンゼン及びジクロルベンゼン等のハロゲン化炭化水素を挙げることが出来る。

【0015】高吸水性樹脂の形状には特に制限はなく、例えば、球状、りん片状又は無定形状のいずれでもよい。高吸水性樹脂の粒子の大きさは、50～2000μmであることが取扱いの点から好ましく、特に好ましくは100～1000μmである。

【0016】本発明の方法においては、100重量部の乾燥高吸水性樹脂に対して10～100重量部、好ましくは20～50重量部の水を添加して高吸水性樹脂含水物を得る。含水量がこれより少ないと高吸水性樹脂表面に効率よく親水性ポリマーがコーティングされないばかりでなく、後述する懸濁重合系において連続してコーティングの架橋を行う場合、共沸脱水による脱水工程の時間が著しく長くなるといった製造工程上の問題点をも生じる。一方含水量がこれを超えると、高吸水性樹脂の吸水量が低下するばかりでなく、後述する高吸水性樹脂含水物の非極性溶媒中での分散安定性が低下するために、均一に親水性ポリマーをコーティングすることが出来なくなる。

【0017】本発明の方法においては、上記の通り水を吸収した高吸水性樹脂含水物に、(a)反応性基を有する親水性ポリマー、及び(b)該反応性基を有する親水性ポリマーと反応し得る官能基を2個以上有する架橋剤をそれぞれ所定量添加、混合する。この場合、(a)の親水性ポリマー及び(b)の架橋剤は、同時に添加してもよく、或いは、(a)の親水性ポリマーを添加した後

に(b)の架橋剤を添加してもよい。本発明においては、後者的方法を採用することが、架橋効率の点から好ましい。かかる操作によって、該高吸水性樹脂含水物の表面に該親水性ポリマーのコーティングを形成し、その一部を該架橋剤で架橋せしめる。本発明に用いられる反応性基を有する親水性ポリマーとしては、架橋剤の反応性基に対して何らかの化学反応性を有する反応性基を有し、且つ、親水性であれば特に制限はない。また、高吸水性樹脂にコーティングした後、化学反応性を有する反応性基に変換し得るポリマーも含まれる。

【0018】かかる反応性基としては、アミド基、水酸基、アミノ基、アルデヒド基、スルホン酸基及びカルボキシル基等が挙げられる。特に好ましい反応性基は、アミド基、水酸基、アミノ基である。この様な反応性基を有する親水性ポリマーとしては、例えば(メタ)アクリルアミド、N、N-ジメチルアミノエチル(メタ)アクリレート、N、N-ジメチルアミノエチル(メタ)アクリレート及びその塩化メチル4級化物、N、N-ジエチルアミノエチル(メタ)アクリレート及びその塩化メチル4級化物、ビニルピリジン、ビニルピロリドン及びアリルアミン等の含窒素ビニルモノマーの重合体及び共重合体；ポリ[2-ヒドロキシエチル(メタ)アクリレート]、ポリエチレングリコール(メタ)アクリレート及びポリビニルアルコール等の含水酸基ビニルモノマーの重合体及び共重合体；ビニルスルホン酸、スチレンスルホン酸及び2-アクリラミド-2-メチルプロパンスルホン酸等の含スルホン酸ビニルモノマーの重合体及び共重合体；並びにポリエチレンイミン、ポリアクロレン、ポリエチレングリコール及びポリアクリラミドのホフマン分解物等を挙げることが出来る。特に含窒素ビニルモノマーの重合体及び共重合体並びにポリエチレンイミンを用いることが好ましく、なかんずくポリエチレンイミンが最も好ましい。

【0019】本発明に使用する親水性ポリマーの分子量は特に制限はないが、好ましくは500～500,000である。

【0020】本発明の方法において、高吸水性樹脂に対する親水性ポリマーの添加量は要求される用途に応じて広範囲に変えることが出来るが、通常、高吸水性樹脂100重量部に対して0.01～1部(但し1部を除く)：特に好ましくは0.05～0.8部となる量である。親水性ポリマーの添加量がこれより少ない場合には、コーティングの架橋効果が十分に発現しない。一方、親水性ポリマーの添加量がこれを超えても物性向上は認められず、更には強固な架橋構造により吸水量、吸水速度の低下を招くこともある。

【0021】このようにして高吸水性樹脂含水物の表面に形成された該親水性ポリマーのコーティングの一部を、該親水性ポリマーの反応性基と反応し得る官能基を2個以上有する架橋剤によって架橋せしめる。後述する

ように、本発明においては、該コーティングの架橋の程度(つまり、該親水性ポリマー/該架橋剤の重量比)が極めて重要である。即ち、架橋の程度が低過ぎるとコーティングが脆弱となるので膨潤ゲルの経時安定性が劣り、逆に架橋の程度が高過ぎると高吸水性樹脂の表面がコーティングによって強固に包接されるので吸水機能が低下する。該架橋剤における官能基としては、例えば、グリシジル基、アルデヒド基、イソシアナート基などを挙げることができ、特にグリシジル基が好ましい。これらの官能基は、架橋剤中に2個以上含まれるが、それらは同一であってもよく又は異なっていてもよい。特に、本発明においては、架橋剤は、ポリグリシジルエーテル、ハロエポキシ化合物、ポリアルデヒド、ポリオール及びポリアミンから成る群から選ばれる少なくとも1種であることが好ましい。ポリグリシジルエーテルとしては、例えば、エチレングリコールジグリシジルエーテル(EGDG)、ポリエチレングリコールジグリシジルエーテル及びポリグリセロールポリグリシジルエーテル(PGPG)等を挙げることができ；ハロエポキシ化合物としては、例えば、エピクロロヒドリン(ECH)及び2-メチルクロロルヒドリン等を挙げることができ；ポリアルデヒドとしては、例えば、グルタールアルデヒド及びグリオキザール等を挙げることができ；ポリオールとしては、例えば、グリセリン、ベンタエリスリトール及びエチレングリコール等を挙げることができ；そしてポリアミンとしては、例えばエチレンジアミン等を挙げができる。

【0022】架橋剤の添加量は架橋剤の種類によっても異なるが、通常、高吸水性樹脂100重量部に対して0.005～10重量部、好ましくは0.005～1重量部が適切な範囲である。

【0023】前述の通り、本発明においては、親水性ポリマーと架橋剤との使用量の比率が極めて重要である。該比率は、使用する親水性ポリマー及び架橋剤の種類、また高吸水性樹脂の含水量によって異なるが、通常、親水性ポリマー/架橋剤=0.1～2.0重量比、更に好ましくは0.5～1.0の重量比の範囲で使用することができる。この重量比を超えると、架橋が十分でなく親水性ポリマーの網目構造が十分に形成されないので、膨潤ゲルの経時安定性に優れた高吸水性樹脂を得ることができない。また、この重量比より小さい場合には親水性ポリマーの架橋が進み過ぎるので、樹脂の吸水機能が低下してしまう。

【0024】反応性基を有する親水性ポリマーを高吸水性樹脂含水物の表面にコーティングする方法としては、種々の方法があるが、特に限定されるものではない。例えば逆相懸濁重合法により得られた高吸水性樹脂を用いる場合には、該高吸水性樹脂の含水量が上記の範囲となるように調整された高吸水性樹脂含水物を有機溶媒に懸濁した状態において上記親水性ポリマーを加え、また必

要に応じてエチルセルロース、シュガーエステル又はソルビタンエステル等の逆相懸濁重合用の分散剤を上記親水性ポリマーの添加前又は添加後に追加して加える。そして、その後に上記架橋剤を加え、加熱・反応させる。加熱温度は、一般に50～100°Cである。また、上記親水性ポリマーの添加方法の別法としては、親水性ポリマーを分散剤を用いて非極性溶媒中に予め分散させた分散液を、含水量を調整した高吸水性樹脂の懸濁液中に加えてよい。

【0025】また、水溶液重合法等によって製造した高吸水性樹脂や市販の高吸水性樹脂の含水物の表面に上記親水性ポリマーをコーティングする場合は、次のように行うことができる。水溶液重合法によって製造した高吸水性樹脂の場合には、生成した高吸水性樹脂のゲルを解砕後、乾燥などにより含水量を上述の範囲に調整する。次いでニーダー中に高吸水性樹脂含水物、そして必要に応じエチルセルロース、シュガーエステル又はソルビタンエステル等の分散剤、又はアニオン系界面活性剤、カチオン系界面活性剤及びノニオン系界面活性剤の中から選ばれる1種もしくは2種以上の界面活性剤を入れ、また、必要に応じて極性又は非極性の有機溶媒を分散媒として加える。そこに上記親水性ポリマーを加え、その後に上記架橋剤を加え、熱処理する方法を例示することが出来る。表面コーティングを円滑に行うためには加熱することが望ましく、40～150°Cの範囲で上記架橋剤を反応させるのが好ましい。

【0026】上記の分散媒として用いられる有機溶媒は特に制限はないが、安全性、並びに作業性等から沸点30～200°Cの範囲にあるものが好ましい。極性溶媒としてはメタノール、エタノール、イソプロパノール、クロロホルム、トルエン等を挙げることが出来る。一方、非極性溶媒としては、脂肪族炭化水素及び脂環族炭化水素が好ましく、例えばノルマルヘキサン、シクロヘキサン、リグロイン等を挙げることが出来る。

【0027】本発明の方法により得られた高吸水性樹脂は、高吸水性樹脂の表面近傍に親水性ポリマーの架橋ネットワーク構造を有していると考えられ、このことにより高い吸水性を有しているばかりでなく、膨潤ゲルの経時安定性にも優れている。また本発明の方法によって得られる高吸水性樹脂は粒子形態が固定化された一つの吸収体に変換できるものもある。例えば、有機ポリイソシアネートとポリオールとからポリウレタンを製造するに当たり、反応系内に高吸水性樹脂の表面をポリエチレンイミンでコーティング・架橋したもの共存させておくと、該高吸水性樹脂が共有結合により結合した連続体構造を有する一つの吸収体とすることができる。これを衛生材料、保水剤、止水剤、脱水剤の他、プラスチック建材などに練りこんで結露防止剤として用いたり、更には他樹脂とのブレンドによる包装材料等として用いるといった幅広い用途が考えられる。

【0028】更には、従来の衛生分野、農業分野以外の新規な用途である相間移動触媒、酸素固定支持体等に代表される高分子触媒、重金属、貴金属や有害金属捕捉能を持ったキレート樹脂、凝集沈殿樹脂やイオン交換樹脂等に本発明の方法によって得られる高吸水性樹脂を利用することができる。

【0029】

【実施例】以下、実施例及び比較例により本発明を更に詳細に説明する。なお、本発明はこれらの実施例に限定されないことはいうまでもない。実施例及び比較例で行った試験方法は、次の通りである。

【0030】【吸水量の測定法】高吸水性樹脂1gを大過剰の生理食塩水(0.9%食塩水)中に分散して、該高吸水性樹脂をその吸水量が平衡状態になるまで膨潤させた後、生理食塩水を80メッシュの金網で濾過し、得られた高吸水性樹脂含水物の重量(W)を測定し、この値を吸水前の高吸水性樹脂の重量W₀で除して得られる値、即ちW/W₀を吸水量(g/g)とした。

【0031】【吸水速度の測定法】DW(Demand Wettability)法を実施する装置として一般的に知られている

図1に示す装置(Demand Wettability Tester)を用い、図1に示す如く、生理食塩水Wの液面を等水位にセットした高吸水性樹脂散布台2(70mmφ、No.2濾紙をガラスフィルターNo.1に置いた台)上に、高吸水性樹脂Pを0.3g散布し、高吸水性樹脂を散布した時点の吸水量を0とし、3分後の吸水量(この吸水量は、生理食塩水Wの水位の低下量を示すビュレットの目盛りで測定される)を測定し、この値を吸水速度を表す吸水量(m1)とした。

【0032】【通液速度の測定法】図2に示す装置10(内径25.6mm、長さ約500mm(円筒部分)のガラス円筒管からなるビュレット)に高吸水性樹脂0.5gを充填し、過剰の生理食塩水を用い、高吸水性樹脂を平衡膨潤させ、液面を下部より200mlのところに合わせてコックをし、膨潤した高吸水性樹脂Pが図示の如く充分に沈降したことを確かめてコックを開き、生理食塩水Wが図に示す2本の標線L(下部より150mlの地点)とM(下部より100mlの地点)との間(液量50cc)を通過する時間を測定し、標線間の液量(m1)を測定時間(m1n)で除して通液速度(m1/m1n)とした。

【0033】【膨潤ゲルの経時安定性の評価法】高吸水性樹脂1gを0.05%のL-アスコルビン酸を含有した生理食塩水45gで膨潤させ、スクリュー管内で密閉し、40°Cで3時間放置した。その時の膨潤ゲルの状態を観察することにより膨潤ゲルの経時安定性を評価した。膨潤ゲルの経時安定性を、ゲルの流動性、曳糸性、保型性を基準とし、以下の表に示す4段階で評価した。この評価において、○以上は生理ナプキン、紙おむつ、成人用シーツ、タンポン、衛生綿などに用いられる吸水

50

性ポリマーとして適する。

【0034】

【表1】

評価	流動性	曳糸性	保型性
◎	無し	無し	変化無し
○	若干有り	若干有り	若干変形
△	有り	有り	一部液状
×	有り	有り	半分以上が液状

【0035】【実施例1】攪拌機、還流冷却器、滴下ポート、窒素ガス導入管を付した1000ml 4つロフラスコにシクロヘキサン400ml、エチルセルロース(ハーキュリーズ製、商品名エチルセルロースN-100)0.625gを仕込み、窒素ガスを吹き込んで溶存酸素を追い出し、75℃まで昇温した。別のフラスコ中にアクリル酸102.0gをイオン交換水25.5gで希釈し、外部より冷却しつつ、30wt%水酸化ナトリウム水溶液140gで中和した。次いで、過硫酸カリウム0.204gを水7.5gに溶解させたものを添加溶解した後、窒素ガスを吹き込み水溶液内に残存する酸素を除去した。このフラスコ内容物を上記4つロフラスコに一時間かけて滴下し、重合した。重合終了後、脱水管を用い、共沸脱水を行い、高吸水性樹脂の含水量を高吸水性樹脂100重量部に対して30重量部に調整した。

この高吸水性樹脂含水物を分散したシクロヘキサンに、ポリエチレンイミン(日本触媒(株)製、商品名エポミンSP-006)0.255g(0.25wt%対アクリル酸)を水5gに溶解したものを添加し、75~80℃で15分間攪拌してポリエチレンイミンのコーティングを形成せしめた。次いで、ポリグリセロールポリグリシジルエーテル(ナガセ化成工業(株)製、商品名デナコールEX-512)0.102g(0.10wt%対アクリル酸)を水4gに溶解したものを添加し、75~80℃で1時間反応させ、ポリエチレンイミンを架橋せしめた。生成したゲルを分別し、減圧下に乾燥することにより、表面にポリエチレンイミンの架橋コーティングを有するポリアクリル酸ナトリウムを得た。この様にして得られた高吸水性樹脂の生理食塩水に対する吸水量、吸水速度、通液速度、膨潤ゲルの経時安定性を測定した。評価結果を表Iに示す。

【0036】【実施例2~17】表Iに示す種類及び量の親水性ポリマー、架橋剤、逆相懸濁重合用分散剤を用い、表Iに示す含水量において親水性ポリマーを添加する以外はすべて実施例1と同様の操作を行い、高吸水性樹脂を得た。この吸水性樹脂を実施例1と同様の評価を行った。各々の結果を表Iに示す。

【0037】

【表2】

表I

実施例	親水性ポリマー 種類/MW/wt%	架橋剤 種類/wt%	親水性/ 架橋剤ポリマー (wt/wt)	含 水量 種類/wt%	分散剤 種類/wt%	吸水量 g/g	吸水速度 ml/0.3g	通液速度 ml/min	安定 性
1	PEI/600/0.25	PGPG/0.10	2.5	30	EC/0.5	64.2	6.3	38.5	○
2	PEI/600/0.10	EGDG/0.05	2.0	30	EC/0.5	64.8	6.5	39.2	○
3	PEI/1800/0.25	PGPG/0.10	2.5	30	SuE/2.0	62.1	6.1	54.5	○
4	PEI/1800/0.50	PGPG/0.10	5.0	30	SoE/3.0	66.6	6.2	27.3	○
5	PEI/1万/0.25	PGPG/0.15	1.67	25	EC/0.5	63.2	6.5	44.8	○
6	PEI/7万/0.25	PGPG/0.10	2.5	30	EC/0.5	69.1	7.0	30.1	○
7	PEI/7万/0.25	PGPG/0.15	1.67	35	EC/0.5	60.4	5.8	55.6	◎
8	PEI/7万/0.80	EGDG/0.10	8.0	50	EC/0.5	55.3	5.9	68.0	◎
9	PEI/600/0.25	PGPG/0.15	1.67	30	ES/0.5	60.0	10.1	114.3	○
10	PEI/7万/0.25	PGPG/0.15	1.67	35	AG/1.0	58.2	8.5	152.2	○
11	PVA/2万/0.35	PGPG/0.10	3.5	30	EC/0.5	59.8	6.1	53.9	○
12	PA1Am/1万/0.15	PGPG/0.10	1.5	10	EC/0.5	55.2	5.7	62.3	○
13	PEAm/3000/0.25	ECH/0.30	0.83	30	EC/0.5	58.6	5.7	48.8	○
14	PQDM/10万/0.25	PGPG/0.10	2.5	25	EC/0.5	62.4	6.3	38.0	○
15	PHEA/1万/0.30	PGPG/0.20	1.5	30	EC/0.5	57.8	6.4	51.7	○
16	PTEGA/1万/0.50	ECH/0.10	5.0	35	EC/0.5	52.7	5.9	65.4	◎
17	PDMAEA/8千/0.20	PGPG/0.25	0.8	40	EC/0.5	51.7	5.9	58.5	◎

【0038】注1) 親水性ポリマー

PEI: 日本触媒製、ポリエチレンイミン
エポミンSP-006 (分子量600)
エポミンSP-018 (分子量1800)
エポミンSP-200 (分子量1万)
エポミンP-1000 (分子量7万、30wt%水溶液)
であるので表1中の使用量は樹脂分だけに換算した場合
の量)

PVA: 和光純薬製、ポリビニルアルコール (重合度500)

PA1Am: 日東紡績製、ポリアリルアミンPAA-L
(分子量1万)

PEAm: 旭電化製、エチレンジアミンのエチレンオキサイド付加物、ブルロニックTR704 (分子量5千)

PQDM: ポリジメチルアミノエチルメタクリレート塩化メチル4級化物 (分子量10万)

PHEA: ポリヒドロキシエチルアクリレート (分子量7万)

PTEGA: ポリテトラエチレンジコールアクリレー

ト (分子量15万)

PDMAEMA: ポリジメチルアミノエチルメタクリレート (分子量10万) 注2) 架橋剤

EGDG: ナガセ化成工業製、エチレンジグリコールジグリシジルエーテル、デナコールEX-810

PGPG: ナガセ化成工業製、ポリグリセロールポリグリシジルエーテル、デナコールEX-512

ECH: 和光純薬製、エピクロルヒドリン

注3) 含水量

高吸水性樹脂100重量部に対する水の重量部数

注4) 分散剤

EC: ハーキュレス製、エチルセルロースN-100

SuE: 三菱油化食品製、リヨートーシュガーエステルS-570

SoE: 花王製、ソルビタンエステルレオドールSP-S10

ES: 花王製、ポリオキシエチレンアルキルエーテルサルフェート、エマールE-27C

AG: ドデシルグルコシド (糖縮合度1.25)

【0039】 [実施例18] 搅拌機、還流冷却器、滴下ロートを付した1000ml4つロフラスコに0.5m mHgのもと、120°Cで24時間乾燥したアクアリックCAW-4（日本触媒製、水溶液重合系高吸水性樹脂）125g、シクロヘキサン400ml、エチルセルロース（ハーキュリーズ製、商品名エチルセルロースN-100）0.625gを仕込み、75~80°Cまで昇温した。昇温後、イオン交換水37.5gを加え、30分間還流下で搅拌することにより、高吸水性樹脂の含水量を高吸水性樹脂100重量部に対して30重量部に調整した。この高吸水性樹脂を分散したシクロヘキサンに、ポリエチレンイミン（日本触媒（株）製、商品名エポミンSP-006）0.25g（0.20wt%対高吸水性樹脂）を水5gに溶解したものを添加し、75~*

* 80°Cで15分間搅拌してポリエチレンイミンのコーティングを形成せしめた。次いで、ポリグリセロールポリグリシルエーテル（ナガセ化成工業（株）製、商品名デナコールEX-512）0.102g（0.10wt%対アクリル酸）を水4gに溶解したものを添加し、75~80°Cで1時間反応させ、ポリエチレンイミンを架橋せしめた。生成したゲルを分別し、減圧下に乾燥することにより、表面にポリエチレンイミンの架橋コーティングを有する高吸水性樹脂を得た。この様にして得られた高吸水性樹脂の生理食塩水に対する吸水量、吸水速度、通液速度、膨潤ゲルの経時安定性を測定した。評価結果を表IIに示す。

【0040】

【表3】

表II

実施例	親水性ポリマー 種類/wt%wt%	架橋剤 種類/wt%	親水性 架橋剤 wt/wt	含 水 量	分散剤 種類/wt%	吸水量 g/g	吸水速度 ml/10.3g	通液速度 ml/min	安定性
18	PEI/600/0.20	PGPG/0.10	2.50	30	EC/0.5	52.7	10.5	85.5	○
19	PEI/7万/0.68	PGPG/0.10	2.50	30	無し	71.8	6.5	33.3	○
20	PEI/7万/0.68	ECDC/0.10	2.50	30	EC/0.5	63.4	7.8	120.7	○
21	PEI/7万/0.68	PGPG/0.20	2.50	30	EC/0.5	62.1	18.9	88.6	○
22	PEI/7万/0.68	PGPG/0.20	2.50	30	SiO ₂ /0.8	58.3	13.9	86.7	○
23	PEI/7万/0.68	PGPG/0.20	2.50	30	無し	48.8	11.1	90.0	○
24	PEI/7万/0.68	PGPG/0.20	2.50	30	無し	65.4	7.2	40.9	○

【0041】 [実施例19] 実施例18の高吸水性樹脂アクアリックCAW-4の代わりにダイヤウェットUS II-60（三菱油化製、懸濁重合系高吸水性樹脂）を用い、表IIに示す種類及び量の親水性ポリマー、架橋剤、分散剤を用い、表IIに示す含水量において親水性ポリマーを添加する以外はすべて実施例18と同様に架橋処理を行い、高吸水性樹脂を得た。この吸水性樹脂を実施例1と同様の評価を行った。各々の結果を表IIに示す。

【0042】 [実施例20] 実施例18の高吸水性樹脂アクアリックCAW-4の代わりにアロンザップRS-2（東亜合成製、水溶液重合系高吸水性樹脂）を用い、表IIに示す種類及び量の親水性ポリマー、架橋剤、分散剤を用い、表IIに示す含水量において親水性ポリマーを添加する以外はすべて実施例18と同様に架橋処理を行い、高吸水性樹脂を得た。この吸水性樹脂を実施例1と同様の評価を行った。各々の結果を表IIに示す。

【0043】 [実施例21] 実施例18の高吸水性樹脂アクアリックCAW-4の代わりにアクアキーP10SH-P（住友精化製、懸濁重合系高吸水性樹脂）を用い、表IIに示す種類及び量の親水性ポリマー、架橋剤、分散剤を用い、表IIに示す含水量において親水性ポリマーを添加する以外はすべて実施例18と同様に架橋処理を行い、高吸水性樹脂を得た。この吸水性樹脂を実施例1と同様の評価を行った。各々の結果を表IIに示す。

【0044】 [実施例22] 搅拌機、還流冷却器、滴下ロートを付した1000ml4つロフラスコに0.5m mHgのもと120°Cで24時間乾燥したアクアリックCAW-4を125g、シクロヘキサン400mlを仕込み、75~80°Cまで昇温した。昇温後、イオン交換水37.5gを加え、30分間還流下で搅拌することにより、高吸水性樹脂の含水量を高吸水性樹脂100重量部に対して30重量部に調整した。この高吸水性樹脂を分散したシクロヘキサンに予め調整しておいたポリエチレンイミン（日本触媒（株）製、商品名エポミンP-1000）0.85g（0.68wt%対高吸水性樹脂）、水2g、シュガーエステル（三菱化成食品製、リヨートーシュガーエステルS-1670）1.0g、シクロヘキサン30mlの分散溶液を添加し、75~80°Cで15分間搅拌した後、ポリグリセロールポリグリシルエーテル（ナガセ化成工業（株）製、商品名デナコールEX-512）0.102gを水4gに溶解したものを添加し、75~80°Cで1時間反応させ、ポリエチレンイミンを架橋せしめた。生成したゲルを分別し、減圧下に乾燥することにより、表面にポリエチレンイミンの架橋コーティングを有する高吸水性樹脂を得た。この様にして得られた高吸水性樹脂の生理食塩水に対する吸水量、吸水速度、通液速度、膨潤ゲルの経時安定性を測定した。評価結果を表IIに示す。

17

【0045】〔実施例23〕噴霧用ノズルを付した1000mlのニーダーに0.5mmHgのもと、120℃で24時間乾燥したアクアリックCAW-4を125g、シクロヘキサン400mlを仕込み、75~80℃まで昇温した。昇温後、攪拌しながらイオン交換水37.5gを加え、その後更に30分間攪拌し、高吸水性樹脂の含水量を高吸水性樹脂100重量部に対して30重量部に調整した。この含水した高吸水性樹脂にポリエチレンイミン（日本触媒（株）製、商品名エポミンSP-006）0.25g（0.2wt%対高吸水性樹脂）を水5gに溶解した水溶液を噴霧ノズルを用いて添加し、75~80℃で15分間攪拌してポリエチレンイミンのコーティングを形成せしめた。次いで、ポリグリセロールポリグリシルエーテル（ナガセ化成工業（株）製、商品名デナコールEX-512）0.102gを水4gに溶解した水溶液を噴霧ノズルを用いて添加し、75~80℃で1時間反応させ、ポリエチレンイミンを架橋せしめた。生成したゲルを減圧下に乾燥することにより、表面にポリエチレンイミンの架橋コーティングを有する高吸水性樹脂を得た。この様にして得られた高吸水*20

表II

比較例	親水性ポリマー 種類/wt%	架橋剤 種類/wt%	親水性/ 架橋剤の wt/wt	含 水 量	分散剤 種類/wt%	吸水量 g/g	吸水速度 ml/0.3g	透液速度 ml/min	安 定 性
1	PEI/7万/0.25	無し	—	30	EC/0.5	65.3	9.1	8.7	×
2	無し	PGPG/0.10	—	30	EC/0.5	65.2	4.8	22.9	△
3	PEI/7万/2.00	EGDG/0.05	40	30	EC/0.5	71.5	8.5	2.7	×
4	PEI/7万/0.005	PGPG/0.10	0.05	30	EC/0.5	65.7	3.8	18.8	△
5	PEI/7万/0.25	PGPG/0.15	1.67	5	EC/0.5	64.1	2.9	15.3	×

【0049】

【発明の効果】本発明によれば、高吸水性樹脂含水物の表面に反応性基を有する親水性ポリマーをコーティングし、かかるコーティングを架橋剤により架橋せしめ、これにより吸水倍率、吸水速度、通液性、膨潤ゲルの経時安定性等の吸収特性に著しく優れた高吸水性樹脂を初めて製造することが出来ることが可能になった。従って、本発明によって得られる高吸水性樹脂は、その特徴を生かして生理用ナプキン、紙おむつ、成人用シーツ、タンポン、衛生綿などに用いられる吸水性ポリマーとして有用である。また長時間使用してもゲル構造が劣化しにくく、更には弾性力に富むので、種々の園芸用の保水剤として、土壤建築用の止水剤として使用可能であり、また形状、弾力性、吸水性、通気性の重要視される化粧品へ

18

*性樹脂の生理食塩水に対する吸水量、吸水速度、通液速度、膨潤ゲルの経時安定性を測定した。評価結果を表IIに示す。

【0046】〔実施例24〕実施例18の高吸水性樹脂アクアリックCAW-4の代わりにアロンザップRS-2を用い、表IIに示す種類及び量の親水性ポリマー、架橋剤、分散剤を用い、表IIに示す含水量において親水性ポリマーを添加する以外はすべて実施例18と同様に架橋処理を行い、高吸水性樹脂を得た。この吸水性樹脂を実施例1と同様の評価を行った。各々の結果を表IIに示す。

【0047】〔比較例1~5〕表IIIに示す種類及び量の親水性ポリマー、架橋剤、逆相懸濁重合用分散剤を用い、表IIIに示す含水量において親水性ポリマーを添加する以外はすべて実施例1と同様に重合を行い、高吸水性樹脂を得た。この吸水性樹脂を実施例1と同様の評価を行った。各々の結果を表IIIに示す。

【0048】

【表4】

の応用も期待できる。

【図面の簡単な説明】

【図1】実施例及び比較例で使用した吸水速度の測定装置を示す概略図である。

【図2】実施例及び比較例で使用した生理食塩水の通液速度示す概略図である。

【符号の説明】

1 ポリマーの吸水速度を測定する測定装置

2 ポリマー散布台

3 ピュレット

10 生理食塩水の通液速度の測定装置

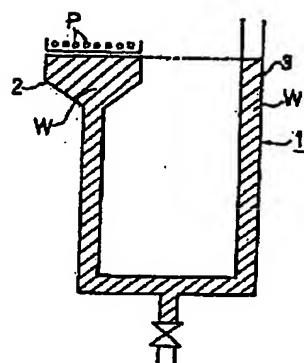
W 生理食塩水

P ポリマー

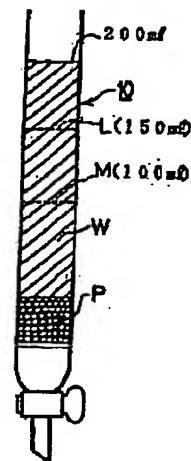
M, L 標線

40

【図1】



【図2】



フロントページの続き

(58)調査した分野(Int.Cl.7.、DB名)

C08J 3/00 - 3/28

C08L 1/00 - 101/16